

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96198772.3

C08L 23/08  
C08L 23/16 C08L101/10  
C08L 51/06 C08L 83/04  
C08K 3/24 C08K 5/54

[43]公开日 1998 年 12 月 30 日

[11] 公开号 CN 1203613A

[22]申请日 96.10.9

[30]优先权

[32]95.10.12[33]JP[31]264280/95

[86]国际申请 PCT/JP96/02928 96.10.9

[87]国际公布 WO97/13806 日 97.4.17

[85]进入国家阶段日期 98.6.3

[71]申请人 住友胶木株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 辻本素芳 岩佐毅

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨九昌

D/

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 弹性体组合物及其制造方法

[57]摘要

本发明公开了一种水硬化性弹性体组合物，它是通过以动态热处理由 (a) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭二烯共聚物橡胶，(b) 分子内具有两个或两个以上 SiH 基的硅基交联剂，(c) 氢化硅烷化催化剂及 (d) 含可水解的硅烷基的热塑性树脂所组成的混合物而得到。本发明还公开了上述弹性体组合物于成型后，较好在硅烷醇缩合催化剂的存在下与水接触，而使含可水解硅烷基的热塑性树脂产生交联而得到的弹性体组合物。因此，本发明的弹性体组合物具有优良的高温下的橡胶弹性，低温耐冲击及耐油性，及具有优良成型性。

(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

1. 一种水硬化性弹性体组合物，它是通过动态热处理包含 (a) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭二烯共聚物橡胶，(b) 分子内具有 2 个或 2 个以上 SiH 基的硅基交联剂，(c) 氢化硅烷化催化剂及 (d) 具有水解性硅烷基的热塑性树脂的混合物而得到。

2. 一种水硬化性的弹性体组合物的制造方法，它包括混合 (a) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭二烯共聚物橡胶，(b) 分子内具有 2 个或 2 个以上 SiH 基的硅基交联剂，(c) 氢化硅烷化催化剂及 (d) 具有水解性硅烷基的热塑性树脂的步骤，及动态热处理此混合物的步骤。

3. 一种弹性体组合物，它是在权利要求 1 的弹性体组合物成型后接触水，使具有水解性硅烷基的热塑性树脂交联所形成。

4. 如权利要求 3 的弹性体组合物，其中含水解性硅烷基的热塑性树脂的交联是在硅烷醇缩合催化剂存在下进行的。

5. 如权利要求 1 或 3 的弹性体组合物，其中，乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭二烯共聚物橡胶为乙烯-丙烯-亚乙基降冰片烯共聚物橡胶。

6. 如权利要求 1 或 3 的弹性体组合物，其中，分子内具有 2 个或 2 个以上 SiH 基的硅型交联剂为有机氢硅氧烷。

7. 如权利要求 1 或 3 的弹性体组合物，其中，氢化硅烷化催化剂被附载于固体组分上。

8. 如权利要求 1 或 3 的弹性体组合物，其中，具有水解性硅烷基的热塑性树脂是通过让热塑性树脂与有机不饱和硅烷和游离基引发剂反应而得到的硅烷接枝物。

9. 如权利要求 8 的弹性体组合物，其中，热塑性树脂包括苯乙烯基嵌段共聚物和/或苯乙烯基无规共聚物。

10. 如权利要求 9 的弹性体组合物，其中，苯乙烯基嵌段共聚物为氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。

11. 如权利要求 9 的弹性体组合物，其中，苯乙烯基无规共聚物为氢化苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶。

12. 如权利要求 8 的弹性体组合物，其中，热塑性树脂为乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。

13. 如权利要求 8 的弹性体组合物，其中，热塑性树脂为聚乙烯。

# 说明书

## 弹性体组合物及其制造方法

### 技术领域

- 5 本发明涉及新型的能后交联的水硬化性弹性体、其制造方法及使此弹性体经后交联以具有橡胶弹性而形成的弹性体组合物。

本发明的水硬化性弹性体除了具有良好成型加工性外，还可利用后交联使其成型为一种在宽温度范围内就橡胶弹性和耐油性而言与硫化橡胶相同的弹性体。

### 10 背景技术

近年来，因热塑性弹性体是一种不需硫化即有橡胶弹性，及具有与热塑性树脂相同的优良成型加工性的弹性体，故广泛地运用于汽车部品、家电部品、电线被覆材、医疗器具、杂货、鞋类等用途上。

- 15 作为这类的热塑性弹性体，特开昭 61-34050 号公报揭示了共聚物链中交替含有乙烯基芳香族化合物嵌段（硬链段）及共轭二烯烃化合物嵌段（软链段）的热塑性弹性体。对于这些热塑性弹性体，适宜地改变此热塑性弹性体中各段的比例，则可制成柔软至刚性的各种规格的制品。但，含大量软段的热塑性弹性体组合物会因拉伸强度小及耐热性、流动态、耐油性低，而降低其用途。

- 20 另外，特公昭 53-21021 号公报描述了在有机过氧化物作为橡胶交联助剂存在下，熔融混炼单烯烃共聚物橡胶及聚烯烃树脂，得到的部分交联的组合物。

- 25 但，此热塑性弹性体因单烯烃共聚物橡胶仅仅是部分交联，因此，其耐油性及高温下的形状回复性等会不足，故用途少。交联用的有机过氧化物所生成的自由基会切断聚合物的链而降低机械强度。

- 30 特公昭 58-46138 号公报则描述了为解决上述问题而改用热反应性烷基苯酚树脂作为交联剂，且仅优选交联单烯烃共聚物橡胶。在热塑性树脂中，选择性地以苯酚系固化剂交联 EPDM 橡胶所形成的热塑性弹性体。因此该方法能使所得到的热塑性弹性体中的橡胶组分完全交联，故，可提高其耐油性及高温下的形状回复性，但比起硫化橡胶仍嫌不足。

美国专利第 4803244 号则记载了利用有机硅氧烷化合物使包含单

烯烃共聚物的橡胶组分发生交联所形成的热塑性弹性体。但是，此热塑性弹性体的基质组分为，聚丙烯、聚乙烯、乙烯及 $\alpha$ -烯烃的共聚物等，因此，高温下弹性体组合物的压缩回复率差。即使在弹性体组合物中将与基质组分相溶性较好的单烯烃共聚物作为橡胶组分，但，  
5 其与基质的结晶部分的相溶性差，因此，不易充分分散橡胶组分。特别是橡胶量多时，其分散状态更差，使得此组合物不易得到作为防风条，尘垫等特别需要橡胶弹性的汽车部件使用的物性。

另外，美国专利第 4970263 号及 4500688 号也描述了利用有机硅氧烷化合物为交联剂，以使橡胶组分交联的一种热塑性树脂组合物。但，这些树脂组合物也以聚烯烃等为基质，故，高温时压缩回复率差。  
10

特开平 1-236250 号公报描述弹性体组合物，其中以聚乙烯上接枝水解性硅烷所形成的热塑性聚合物作为基质，用不能使硅烷接枝聚合物硫化的硫等作为硫化剂加以交联的橡胶粒子被分散在基质中。  
15 但，文献中仅记载利用硫或异氰酸酯等进行交联，因此技术无法以高温、高速交联，故必然出现硫渗出问题，限制了最终产品的用途。

同样地，特开平 1-217053 号也揭示了包括由具有水解性硅烷基的聚烯烃树脂及其它聚烯烃树脂所组成的基质与分散相的橡胶的一种弹性体组合物。但，橡胶相中只有苯酚交联，而未记载 SiH 交联。  
20 发明目的和概述

因此，本发明的主要目的是提供一种弹性体组合物，它具有与硫化橡胶相同的橡胶弹性，优良的成型加工性，在各种用途中的安全性，或在不使基质聚合物恶化等性能上具有优良的长期可靠性的一种弹性体组合物。

25 本发明者们针对热塑性弹性体组合物的连续相及分散橡胶相的交联方法，提出种种考察后发现，以具有能后交联的水解性硅烷基的热塑性树脂作为连续相，使以特定的交联剂交联于其上的橡胶组分高度分散，再引入硅烷醇缩合催化剂所形成的水硬化性弹性体组合物，在成型后，可利用水来交联连续相，使其具有优良特性，因而完成了  
30 本发明。

即，本发明提供一种水硬化性的弹性组合物及其制法，组合物通过动态热处理以下组分的混合物而获得：

- (a) 乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭二烯共聚物橡胶
- (b) 分子内具有2个或2个以上SiH基的硅系交联剂
- (c) 氢化硅烷化催化剂
- (d) 具有水解性硅烷基的热塑性树脂。

5 本发明进一步提供一种弹性体组合物及其制法,组合物通过在上  
述的水硬化性弹性体组合物的成型后,优选在硅烷醇缩合催化剂的存  
在下与水接触,使具有水解性硅烷基的热塑性树脂交联而形成。

制造本发明的弹性体组合物时优选通过尤其混合 100 重量份的  
乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭二烯共聚物橡胶, 10~120 重量份的具有水解  
10 性硅烷基的热塑性树脂, 0.5~30 重量份的交联剂, 0.001~5 重量  
份的氢化硅烷化催化剂(交联催化剂)后,动态热处理,再加入0.001~  
3 重量份硅烷醇缩合催化剂,熔融混炼,接着,让混合物接触水,使  
具有水解性硅烷基的热塑性树脂交联而最终制备。

即本发明所得到的已交联的弹性体组合物结构上包括

15 (i) 由因硅烷醇基的脱水缩合所交联的具有水解性硅烷基的热  
塑性树脂所组成的基质,

(ii) 分散于此基质中,且已交联的乙烯- $\alpha$ , 烯烃-非共轭二烯  
共聚物橡胶的分散相。

发明的详细内容

20 分散相

(a) 橡胶组分

本发明所使用的橡胶组分是乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭二烯共聚  
物橡胶。

其中, $\alpha$ -烯烃优选是碳原子数为3~15的烯烃。具体而言优选  
25 是丙烯、丁烯-1、戊烯-1、辛烯-1、4-甲基戊烯-1、4-甲基己烯-1、  
4, 4-二甲基戊烯-1、壬烯-1、癸烯-1、1, + -烯-1、十二烯-1、1-  
十三烯、1-十四烯、1-十五烯等。从容易获得以及所得到的弹性体组  
合物具有优良抗冲击性考虑丙烯是特别优选的。

所使用的非共轭二烯优选是二环戊二烯(DCPD)、5-(2-甲基  
30 -2-丁烯基)-2-降冰片烯(MBN)、5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、  
5-乙叉基-2-降冰片烯(ENB)、甲基四氢茚(MTHI), 1, 4-己二烯  
(DH)等,其中以容易获得的DCPD、ENB、HD为佳,最好是能使得引

入大量二烯的 ENB.

因此, 本发明所使用的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭二烯, 共聚物橡胶最好是乙烯-丙烯-乙叉基降片冰烯共聚物橡胶。

就此共聚物橡胶的乙烯/ $\alpha$ -烯烃比而言, 为了得到良好橡胶弹性, 其重量比优选是 50/50-90/10, 及以 60/40-80/20 为佳。而本发明所使用的橡胶的门尼粘度[ML1+4(125℃)]是 10~120, 及优选是 40~100。若门尼粘度低于 10 时, 因分子量非常小, 故交联后橡胶的分子量小, 因此, 会有增大压缩变形的倾向。若门尼粘度超过 120 时, 会明显降低成型加工性。另外, 可使用市售的预先于这类橡胶组分中熔融混炼(添油)石蜡油, 使门尼粘度调整为 120℃以下的橡胶。橡胶的碘值为反应性的指标, 即, 值较高时其具有较高活性, 而本发明所使用的橡胶是碘值为 10~30, 尤其 15~30 的高活性橡胶。

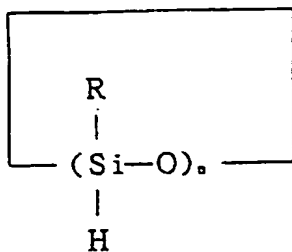
#### (b) 橡胶交联剂及 (c) 橡胶交联催化剂

本发明中, 添加分子内具有 2 个或 2 个以上 SiH 基的硅系交联剂(橡胶交联剂)及氢化硅烷化催化剂(橡胶交联催化剂)的目的是, 使橡胶组分交联而产生橡胶弹性。交联催化剂是为了使橡胶交联剂起交联反应的催化剂, 或辅助交联反应的交联助剂。利用交联催化剂可使交联反应以实用速度进行。

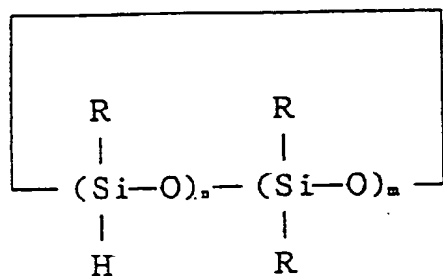
以分子内具有 2 个或 2 个以上 SiH 基的硅系交联剂交联是指, 利用 SiH 基对橡胶组分中的不饱和烃进行选择性的加成反应(羟基甲硅烷化)。而为了使交联剂能加成到 2 分子或 2 分子以上的橡胶上, 因此, 交联剂 1 分子中需具有 2 个或 2 个以上的 SiH 基。

这类的硅系交联剂的优选例子有下列的环状有机氢硅氧烷(I), 线性有机氢硅氧烷(II)及四面体有机氢硅氧烷(III)等的具有有机硅氧烷结构的化合物, 或其所衍生出来的化合物。为了提高橡胶的交联密度, 优选使用 SiH 基尽可能多的硅系交联剂。其中, 以分子内具有 5 个或 5 个以上 SiH 基的线性有机氢硅氧烷(II)较好, 及以 10 个以上为佳, 最好为 15 个以上。另外, 优选的交联剂有, 仅由下列 II-②, II-④的含 SiH 基单元所构成的线性有机氢硅氧烷。

#### 环状有机氢硅氧烷(I)



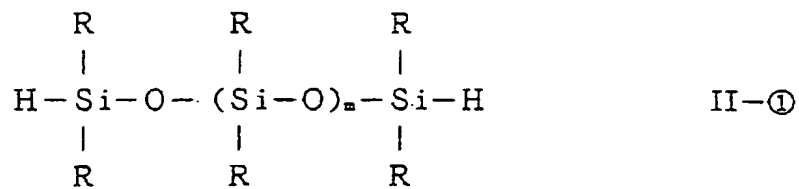
5



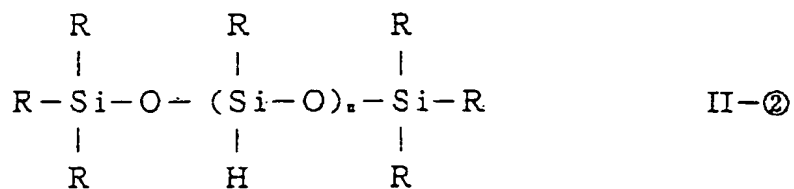
10

线性有机氢硅氧烷 (II)

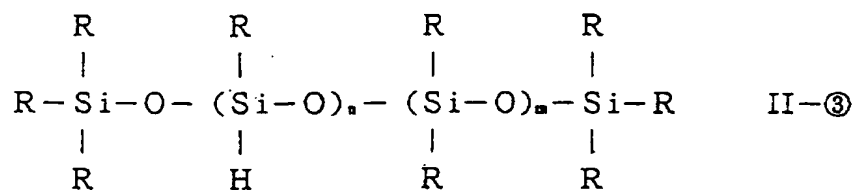
15



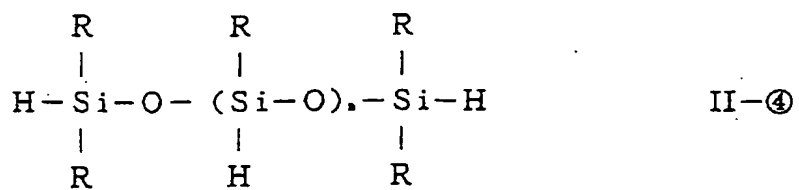
20

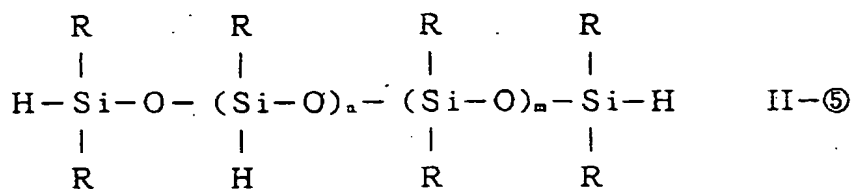


25

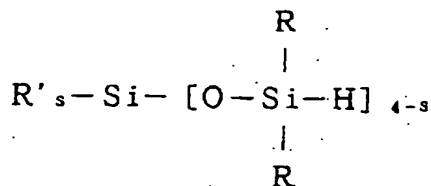


30





### 四面体有机氢硅氧烷 (III)



[其中, R (R') 各别独立地是从含有碳原子数 1 至 24 的烷基及烷氧基, 或苯基, 芳基, 芳氧基中选择的 1 种或 2 种以上的取代基, 优选甲基. n 为 2~10, 及以 5~80 为佳, m 为 1~100, s 为 0~2 的整数. 各个 R 取代基可相同, 也可不同.]

制造弹性体时, 上述橡胶交联剂的加入量对 100 重量份橡胶组分来说为 0.5~30 重量份, 优选 1~20 重量份, 更优选 3~7 重量份. 若加入量过少时, 无法得到充分的交联, 因此, 不易有充足的弹性体的橡胶特性. 及, 过多时, 几乎不增加额外效果, 且有交联剂渗出的情形.

另外, 氢化硅烷化催化剂 (橡胶交联催化剂) 是促进上述利用橡胶交联剂的氢化硅烷化反应的催化剂, 其代表例子如, 钯、铑、铂等的第 VIII 族的过渡金属, 或其化合物, 配位化合物等. 具体而言有, 二氯双 (乙腈) 合钯 (II), 氯三 (磷酸三苯基酯) 铂 (I), 氯铂酸等. 其中, 以氯化铂酸或铂-乙烯基硅氧烷配位化合物 (Karstedt 氏催化剂) 等铂系催化剂为佳.

而将氢化硅烷化催化剂分散于橡胶中的方法有, 预先溶解在液体组分中的方法, 或附载于固体组分上的方法, 但, 就分散性, 操作性的观点而言, 较好是附载于 1 种或多种以上的固体组分上的方法. 其具体方法如, 以醇溶剂等溶解催化剂, 再附载于二氧化硅等固体组分的方法. 这类的固体组分是具有吸附能力的载体, 例如, 碳酸钙、炭黑、滑石、云母、硫酸钡、天然硅酸、合成硅酸 (白炭黑)、氧化钛等无机填料, 其中以使用合成硅酸为佳. 至于附载于载体的催体剂的



制备方法则可利用已知的方法。

氢化硅烷化催化剂的加入量对 100 重量份橡胶组分来说为 0.001~5 重量份, 及以 0.005~2 重量份为佳。若加入量过少时, 会减慢反应速度而延长充分交联的时间, 及, 过多时, 几乎不增加额外效果, 且最终制品恐有异物产生。

#### 连续相

##### (d) 具有水解性硅烷基的热塑性树脂

在本发明组合物中用作连续相的具有水解性硅烷基的热可塑树脂赋予弹性体以良好成型加工性。此热塑性树脂优选在添加硅烷醇缩合催化剂且成型后, 能通过接触水而进行后交联。

本发明的弹性体组合物的特征, 除了具有良好成型加工性外, 还具有与硫化橡胶至少相同的橡胶弹性。而为了使相对的两特征并存, 用作连续相的具有水解性硅烷基的热塑性树脂的基本树脂选自与分散相的乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭二烯共聚物橡胶有良好相容性的树脂。

制造这类的具有水解性硅烷基的热塑性树脂时, 能够通过在本基本树脂中定量混合有机不饱和硅烷和游离基引发剂, 使其熔融混炼而容易制得。

这类的基本树脂优选是苯乙烯系嵌段共聚物和/或其氢化物, 苯乙烯系无规共聚物及/或其氢化物, 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物, 聚乙烯。其中, 就低温特性而言优选苯乙烯系嵌段共聚物及/或其氢化物, 苯乙烯系无规共聚物及/或其氢化物, 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物等的非晶性聚合物。

苯乙烯系无规共聚物的例子有, 乙烯基芳香族化合物及共轭二烯化合物的无规共聚物或其氢化物。具体而言, 可例举苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶 (SBR), 氢化苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶 (HSBR)。为了能选择性地用含有 SiH 基的化合物仅进行橡胶组分交联, 优选的是聚合物内不饱和键含量尽可能的低, 因此, 优选 HSBR。就成型性而言, HSBR 优选是苯乙烯含量 10~30% 和 MFR 为 0.5~20g/10min、优选 1~10g/10min 的那些。

作为苯乙烯系嵌段共聚物的例子, 能够使用由至少 1 个主要包括乙烯基芳香族化合物的聚合物段和至少 1 个主要包括共轭二烯化合

物的聚合物嵌段所组成的共聚物或其氢化物。具体而言，苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物，氢化苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物等。尤其，为了能选择性地用含有 SiH 基的化合物仅进行橡胶组分交联，优选的是聚合物内不饱和键含量尽可能的低，因此，氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，氢化苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物等是优选的。多重嵌段型的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物如苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯 (SEBS)，多重嵌段型的氢化苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物如苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯 (SEPS) 是特别优选的。SEBS 或 SEPS 优选是苯乙烯含量为 20~60% 和 MFR 为不高于 160g / 10min、优选不高于 50g/10min 的那些。另外，当使用其中 MFR 为 1 或更低的那些时，它们优选以充油 (oil extended) 形式使用。

乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物中的 $\alpha$ -烯烃优选含有碳原子数 3~15。具体例子是丙烯、丁烯-1，戊烯-1，辛烯-1，4-甲基戊烯-1，4-甲基己烯-1，4，4-二甲基戊烯-1，壬烯-1，癸烯，十一烯-1，十二烯-1，1-十三烯，1-十四烯，1-十五烯等，其中，就容易获得和改良抗冲击性的观点而言，优选是丙烯。即，本发明所使用的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物优选是乙烯/丙烯共聚物。

为了降低 Tg 及提高机械强度，乙烯/丙烯的组成比优选为 85/15~50/50，更优选 70/30~80/20。对于 MFR，MFR 为 0.5~50g/10min 那些是优选的。

作为聚乙烯的例子，可例举高密度型 (HDPE)，中密度型 (MDPE)，低密度型 (LDPE)，直链低密度型 (L-LDPE) 等，其中，以硬度上较柔软和密度较低的 LDPE 和 L-LDPE 为佳。此 LDPE 的例子有，密度 0.915~0.935g/cm<sup>3</sup> 和 MFR 为 0.1~50g/10min、优选 0.5~10g/10min，更优选 1~3g/10min 的那些。L-LDPE 的例子有，密度 0.910~0.945g/cm<sup>3</sup> 和 MFR 为 0.1~50g/10min，优选 0.5~10g/10min，更优选 1~3g/10min 的那些。若聚乙烯的 MFR 低于前述的下限值时，会有挤塑加工性差的倾向，而超过上限值时，会有降低交联度的倾向。若聚乙烯的密度低于前述的下限值时，会有降低加热变形等耐热性的倾向，而超过上限值时，L-LDPE 会有挤塑加工性差的倾向，而使得 LDPE 在工业制造上有困难。这些热塑性树脂可单独

使用，也可二种以上并用。

有机不饱和硅烷被接枝于基本树脂上为基本树脂提供相互交联的点。具体而言，一般式  $RR'SiY_2$  ( $R$  是 1 价的烯属不饱和烃基， $Y$  为可水解的有机基和  $R'$  为脂肪族饱和烃基或与  $Y$  相同) 所示的化合物能够用作有机不饱和硅烷。其中  $R'$  与  $Y$  相同的一般式  $RSiY_3$  所示的有机硅烷是优选使用的。其具体例子有，乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，乙烯基三丁氧基硅烷，烯丙基三甲氧基硅烷，烯丙基三乙氧基硅烷等。其中，乙烯基三甲氧基硅烷是优选的。

游离基引发剂作为硅烷接枝化反应的引发剂使用。而本发明所使用的游离基引发剂可以是各种的具有潜在聚合引发作用的有机过氧化物及过酯。例如，过氧化二枯基， $\alpha$ ， $\alpha'$ -双(叔丁基过氧化二异丙基)苯，二-叔丁基过氧化物，叔丁基枯基过氧化物，过氧化二苯甲酰，2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷，过氧化新戊酸叔丁基酯，过氧化 2-乙基己酸叔丁基酯等。

制造具有水解性硅烷基的热塑性树脂时，原料的加入量是，对 100 重量份上述的基质树脂而言，0.1~8 重量份的有机不饱和硅烷，0.01~0.8 重量份的游离基引发剂。优选使用 1~6 重量份的有机不饱和硅烷，0.05~0.5 重量份的游离基引发剂。若有机不饱和硅烷的加入量低于前述的下限值时，将无法引起充分的接枝化，而超过上限值时，会有成型不良的倾向，因此，不符合经济要求。若游离基引发剂的配合量低于前述的下限值时，将无法进行充分的硅烷接枝化反应，而超过上限值时，会降低挤塑加工性，故，有使成型的表面恶化的倾向。

除上述制造方法以外，具有水解性硅烷基的热塑性树脂也可以制备成一种或多种的  $\alpha$ -单烯烃和水解性硅烷的共聚合物。

这类的具有水解性硅烷基的热塑性树脂的用量对于 100 重量份聚合物橡胶为 10~120 重量份，优选 15~70 重量份，更优选 20~50 重量份。若用量超过 120 重量份时，会降低所得到的弹性体组合物的橡胶弹性，而低于 10 重量份时，会使加工性恶化。

添加剂

在实施本发明时，为调整所得到的组合物的硬度，以赋予柔软性时，则必要时可加入石蜡油。而所使用的石蜡油优选在 37.8℃ 下具

有动态粘度为 20~500cst, 倾点为 -10~-15℃, 闪点为 170~300℃.

对于 100 重量份橡胶组分, 石蜡油用量优选为 0~160 重量份, 更优选 20~100 重量份. 若用量超过 160 重量份时, 软化剂趋向于渗出, 会使最终制品发粘, 故有降低机械性能的倾向.

5 本发明的弹性体组合物在必要时可引入无机填料. 无机填料除了能作为增量剂以降低制造成本外, 还能带来品质改良(耐热形状保持性, 难燃性等)的积极效果. 无机填料例如包括碳酸钙, 炭黑, 滑石, 氢氧化镁, 云母, 硫酸钡, 天然硅酸, 合成硅酸(白炭黑), 二氧化钛等, 而其中的炭黑可以是槽法炭黑, 炉黑等. 这些例子中又以经济上较有利的滑石, 碳酸钙为佳.

10 另外, 必要时可添加其它各种添加剂. 例如, 成核剂, 外滑剂, 内滑剂, 位阻胺光稳定剂, 位阻苯酚抗氧化剂, 着色剂, 难燃剂, 硅油(有机硅氧烷, 硅烷偶合剂等). 还可掺混聚丙烯, 热塑性脲烷树脂等其它热塑性树脂或各种相容性改进剂.

#### 15 动态热处理

在将上述的橡胶组分, 具有水解性硅烷基的热塑性树脂, 具有 2 个或 2 个以上 SiH 基的硅基交联剂及氢化硅烷化催化剂混合后, 进行动态热处理, 热处理方法是一般制造树脂组合物和橡胶组合物所使用的已知的方法中的任何一种. 基本上, 动态热处理是, 机械性的熔融混炼, 而这类的处理方式可采用单螺杆挤塑机, 双螺杆挤塑机, 斑伯里混炼机, 各种捏和机, 布拉本德混合机, 辊压机等. 在动态处理中  
20 添加各组分的顺序并无特别限制, 例如, 先以 Henschel 混炼机、混合机等混合装置混合橡胶和树脂组分后, 再以前述的混炼机熔融混炼, 接着加入交联剂, 催化剂组分以进行动态交联. 若所使用的橡胶  
25 的焦化时间非常长时, 可使用预先熔融混炼催化剂以外的所有其它组分, 然后, 加入氢化硅烷化催化剂熔融混炼等的添加(loading)方法.

熔融混炼温度优选 180~300℃, 剪切速度为 100~5000/sec. 若希望使橡胶高度分散, 则优选采用具有 1.0~5.5mm 间隙, 且螺杆以 150~500m/分的极高尖梢速度在不同方向上旋转的双螺杆捏合机  
30 进行熔融混炼.

#### 成型及水交联

优选在经上述步骤的熔融混炼和动态热处理后的组合物中, 加入

硅烷醇缩合催化剂。通常，使用这类催化剂的目的是使交联反应得到实用性的反应速度。

所使用的硅烷醇缩合催化剂例子有，二丁基锡二月桂酸酯，醋酸亚锡，二丁基锡二乙酸酯，二丁基锡二辛酸酯，环烷酸铅，辛酸锌，环烷酸钴，钛酸四丁基酯，硬脂酸铅，硬脂酸锌，硬脂酸镉，硬脂酸钡，硬脂酸钙等有机金属化合物。

其添加量对于 100 重量份具有水解性硅烷基的热塑性树脂为 0.001~3 重量份，优选 0.005~1 重量份。若低于 0.001 重量份时，将无法进行充分的交联，而超过 3 重量份时，会造成局部硬化，而使得外观恶化。

添加硅烷醇缩合催化剂的方法可为已知的任何一种方法，例如，直接添加，或利用含树脂的主胶料或溶剂稀释后再加入，或附载于填料后再加入等方法。

因需要而加入硅烷醇缩合催化剂的组合物，在充分干混后，可利用已知的热塑性树脂成型机形成所希望的形状。这类的成型方法有，注塑成型，挤塑成型，压延成型，吹塑成型等种种方法。

再将已成型的弹性体组合物接触水分，使具有水解性硅烷基的热塑性树脂被水交联，而使连续相硬化。进行水交联时，则可采用于温热水中浸渍适当时间的方式。例如，在 60℃ 左右的温水中浸渍 24 小时后，再浸渍于 100℃ 沸水中达 2 小时。或者，将其放置于充满水蒸气的房间内 2 小时的方法等。因此，所得到的成型弹性体组合物于高温下仍具有优良橡胶特性。

### 实施例

下面将以实施例及比较例详细说明本发明，但，不限定本发明范围。由基质树脂的硅烷接枝化而得到的含有水解性硅烷基的热塑性树脂被称作硅烷接枝物。实施例及比较例所使用的各组分如下。

乙烯- $\alpha$ -烯烃-非共轭二烯共聚物橡胶

(EPCM①)

乙烯-丙烯-乙叉基降冰片烯共聚物橡胶

出光(Idemitsu) D S M 公司的产品，Keltan K 7 1 2

(丙烯含量: 40 重量%，门尼粘度 ML1+4

(125℃): 63, 碘值: 16)

〈EPCM②〉

乙烯-丙烯-乙叉基降冰片烯共聚物橡胶

日本合成橡胶公司的产品, EP43

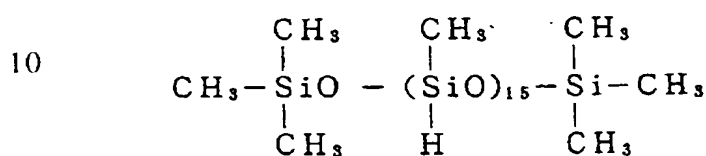
(丙烯含量: 43 重量%, 门尼粘度 ML1+4

5 (100℃): 47, 碘值: 6)

橡胶交联剂

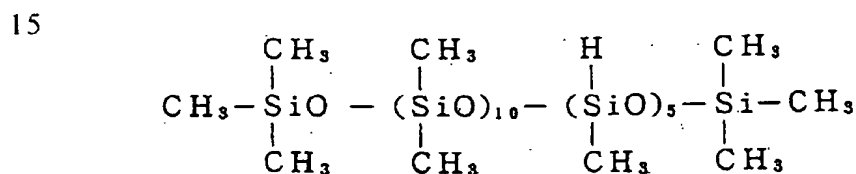
〈交联剂①〉

日本 Unicar 的产品



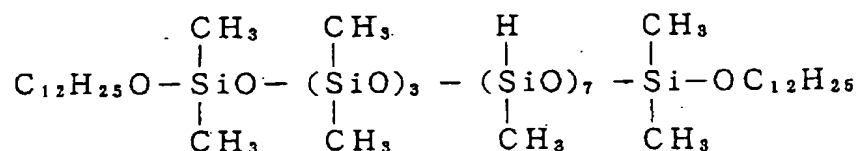
〈交联剂②〉

日本 Unicar 的产品



〈交联剂③〉

20 日本 Unicar 的产品



25 〈交联剂④〉

由 100 份的对四甲基-秋兰姆二硫化物和 26 份的硫的混合物所组成的含硫交联剂 (记载于特开平 1-236250 号公报中)

氯化硅烷化催化剂

30 〈附载的催化剂①〉

配制氯化铂酸六水合物 (安田药品公司制) 的 3 重量%2-丙醇溶液, 再将 10g 此溶液附载于 100g 胶体二氧化硅 (日本艾隆基鲁

(Aerosil)制, Aerosil 200) 中.

〈铈催化剂②〉

在 500g 低密度聚乙烯 (比重 0.923) 中熔融混炼双环辛二烯铈盐 1g 而制备催化剂。

5 具有水解性硅烷基的热塑性树脂

〈硅烷接枝物①〉

100 重量份的氢化聚 (苯乙烯-丁二烯) 嵌段共聚物, 旭化成工业公司制造的达姆提克 (Tuftec) H1041 (苯乙烯含量: 30 重量%, MFR (230℃) = 5.0g/10 分), 与 6 重量份乙烯基三甲氧基硅烷和 0.1 重量份过氧化二枯基混合后, 以挤塑机, 于挤塑温度 200~250℃ 下混炼, 再切削丝束, 得硅烷接枝物颗粒。

〈硅烷接枝物①〉

100 重量份的氢化聚 (苯乙烯-丁二烯) 嵌段共聚物, 旭化成工业公司制造的达姆提克 H1052 (苯乙烯含量: 30 重量%, MFR (230℃) = 12g/10 分), 与 4 重量份乙烯基三甲氧基硅烷和 0.1 重量份过氧化二枯基混合后, 以挤塑机, 于挤塑温度 200~250℃ 下混炼, 再切削丝束, 得硅烷接枝物颗粒。

〈硅烷接枝物②〉

100 重量份的氢化苯乙烯-丁二烯无规共聚物, 日本合成橡胶公司制造的 Dynarcon 1320p (苯乙烯含量: 10 重量%, MFR (230℃) = 3.5g/10 分), 与 4 重量份乙烯基三甲氧基硅烷和 0.15 重量份过氧化二枯基混合后, 以挤塑机, 于挤塑温度 200~250℃ 下混炼, 再切削丝束, 得硅烷接枝物颗粒。

〈硅烷接枝物②'〉

100 重量份的氢化苯乙烯-丁二烯无规共聚物, 日本合成橡胶公司制造的 Dynarcon 1910p (苯乙烯含量: 30 重量%, MFR (230℃) = 5.3g/10 分), 与 4 重量份乙烯基三甲氧基硅烷和 0.1 重量份过氧化二枯基混合后, 以挤塑机, 于挤塑温度 200~250℃ 下混炼, 再切削丝束, 得硅烷接枝物颗粒。

30 〈硅烷接枝物③〉

100 重量份的乙烯/丙烯共聚物, 日本合成橡胶公司制造的 EP07P (MFR (230℃) = 0.7g/10 分), 与 2 重量份乙烯基三甲氧基硅

烷和 0.1 重量份过氧化二枯基混合后，以挤塑机，于挤塑温度 200~250℃ 下混炼，再切削丝束，得硅烷接枝物颗粒。

〈硅烷接枝物④〉

100 重量份的低密度聚乙烯树脂，日本合成橡胶公司制造的 NUC  
5 9025 (MFR (230℃) = 3.2g/10 分，密度 0.957g/cm<sup>3</sup>)，与 2 重量份  
乙烯基三甲氧基硅烷和 0.15 重量份过氧化二枯基混合后，以挤塑  
机，于挤塑温度 200~250℃ 下混炼，再切削丝束，得硅烷接枝物颗  
粒。

〈硅烷预聚合物①〉

10 乙烯-水解性硅烷基的预聚合物：三菱化学公司制造的林克隆  
(Linklon) HE-700N。

其它组分

〈PP〉

聚丙烯树脂，住友化学工业公司制造的 W501 (MFR (230℃)  
15 = 3.1g/10 分)。

〈油〉

出光兴产公司制造的 Diana 加工油 PW-380 (石蜡系加工油，动  
态粘度：381.6cst (40℃)，30.1 (100℃)，平均分子量 746，环  
分析值：CA=0%，CN=27%，CP=73%)

20 〈缩合催化剂 (硅烷醇缩合催化剂)〉

二丁基锡二月桂酸酯

(实施例 1-12)

充分地干混在表 1 及表 2 中所记载的除了氢化硅烷化催化剂及硅  
烷醇缩合催化剂以外的组分。在捏和机中，于约 200℃ 下熔融混炼此  
25 混合物 20 分钟，得辊压片。其后，将其冷却至室温，用造粒机造粒，  
得到将供应给动态交联的热塑性组合物。接着，向颗粒中加入表 1 及  
表 2 所记载的氢化硅烷化催化剂后，用双螺杆捏合机，以 800/sec  
的剪切速度将混合物捏合以实现基本树脂的充分塑化 (树脂温度：  
190~230℃)，得到水硬化性弹性体组合物。然后，加入硅烷醇缩合  
30 催化剂，再注塑成型此组合物。接着，于 80℃ 温水中处理成型品 3  
小时，以促进交联，再进行下列 (1)~(4) 所示的物理性能的评估。  
另外，于此水硬化性弹性体组合物中加入硅烷醇缩合催化剂，再挤塑



成型，接着，于 80℃ 温水中处理 3 小时，以便进行下列 (5) 的成型性的评估。

(比较例 1-8)

- 5 在比较例 1-4 中，除了以美国专利第 4803244 号所记载的聚丙烯取代硅烷接枝物作为连续相以外，其它与实施例相同来制造弹性体组合物（不进行水交联）。在比较例 5-8 中，除了以四甲基-秋兰姆二硫化物及硫的混合物作为交联剂外，其它与实施例中相同来制造弹性体组合物。

所得到的各弹性体的评估项目如下。

10 评估项目

(1) 硬度 (JIS K6301 A 型)

(2) 压缩变形 CS (%) (JIS K6301 25% 压缩, 70℃ × 100HR, 25℃ × 100HR)

(3) 低温抗冲击性

- 15 将 75 × 75 × t1 的试验片浸渍于 -60℃ 的干冰甲醇溶液中达 10 分钟后，进行 5 次杜邦式落球冲击试验。试验再重复 5 次，在 5 次试验中不产生龟裂的次数记载于表中。(试验条件为锤重量: 500g, 前端 (front) 球 R: 3/16, 落下高度: 1m)

- 20 (4) 耐油性 (%) (JIS K6301, 使用 No. 3 试验油 (润滑油), 于 70℃ 下浸渍 50 × 50 × t2 的试验片达 2 小时, 再测定浸渍前后的重量变化 (%))

- 25 (5) 成型性 (使用 φ50mm 挤塑机, L/D=20 的螺杆, 100mm × t0.5 的口模, C/R=3.0, 混炼 (捏合) 温度 200℃, 转速 100rpm, 制成 150 × 150mm 的带子, 再目测其表面, 若直径 100 或 100 微米以上的凹陷为 10 个或 10 个以上者记录为 ×, 2~9 个者或 1 个或 1 个以下者记录为 0。)

由表 1~表 4 的内容得知, 本发明的弹性体组合物, 具有优良的高温下的弹性体弹性, 低温抗冲击性及耐油性, 及具有优良成型性。

表 1

实施例		1	2	3	4	5	6
组成, 重量份	EPDM①	100	0	100	0	0	100
	EPDM②	0	100	0	100	100	0
	硅烷接枝物①	25	0	0	0	0	50
	硅烷接枝物②	0	50	0	0	0	0
	硅烷接枝物③	0	0	100	0	0	0
	硅烷接枝物④	0	0	0	43	0	0
	硅烷预聚合物①	0	0	0	0	67	0
	交联剂①	7	0	0	0	3	0
	交联剂②	0	1	0	15	0	7
	交联剂③	0	0	28	0	0	0
	附载催化剂①	1	0	0	7	0	3
	铈催化剂②	0	3	7	0	1	0
	油	0	0	0	0	20	70
	缩合催化剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
物理 性能	硬度	55	65	80	67	75	55
	CS (%) 25℃	17	20	21	19	22	13
	CS (%) 70℃	21	26	28	26	27	17
	低温抗冲击性	5	5	5	5	5	5
	耐油性 (%)	9	15	10	10	10	9
	成型性	○	○	○	○	○	○

表 2

实施例		7	8	9	10	11	12
组成, 重量份	EPDM①	100	0	100	0	0	100
	EPDM②	0	100	0	100	100	0
	硅烷接枝物①	50	0	0	0	0	0
	硅烷接枝物②	0	50	0	0	0	0
	硅烷接枝物③	0	0	50	0	0	0
	硅烷接枝物④	0	0	0	50	0	50
	硅烷预聚合物①	0	0	0	0	50	0
	交联剂①	7	7	7	7	7	7
	交联剂②	0	0	0	0	0	0
	交联剂③	0	0	0	0	0	0
	附载催化剂①	7	0	0	0	7	7
	铈催化剂②	0	7	7	7	0	0
	油	0	0	0	0	0	0
	缩合催化剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
物理 性能	硬度	62	63	63	68	67	67
	CS (%) 25℃	17	18	18	16	17	21
	CS (%) 70℃	23	18	24	22	23	28
	低温抗冲击性	5	5	5	5	5	5
	耐油性 (%)	10	11	10	9	9	9
	成型性	○	○	○	○	○	○

表 3

比较例		1	2	3	4
组 成,  重量份	EPDM①	100	0	0	100
	EPDM②	0	100	100	0
	PP	50	50	50	50
	交联剂①	0	0	0	0
	交联剂③	28	7	7	28
	附载催化剂①	7	0	0	0
	铈催化剂②	0	7	7	7
	油	20	100	0	0
物 理 性 能	硬度	80	64	97	98
	CS (%) 25℃	24	23	25	26
	CS (%) 70℃	32	31	36	35
	低温抗冲击性	0	1	0	0
	耐油性 (%)	15	16	18	19
	成型性	○	○	○	○

表 4

比较例		5	6	7	8
组成,  重量份	EPDM①	100	0	0	100
	EPDM②	0	100	100	0
	硅烷接枝物④	25	50	0	0
	硅烷预聚合物①	0	0	100	100
	交联剂④	3.5	3.5	3.5	3.5
	油	0	0	0	70
	缩合催化剂	0.1	0.1	0.1	0.1
物理性能	硬度	50	62	80	50
	CS (%) 25℃	35	39	45	38
	CS (%) 70℃	48	57	67	49
	低温抗冲击性	0	0	0	0
	耐油性 (%)	10	14	10	13
	成型性	×	×	×	×